ÜBER DIE

THIODERIVATE AROMATISCHER ALDEHYDE

UND IHRE

ENTSCHWEFLUNGSPRODUKTE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 27. OKTOBER 1905

VON

CHRISTIAN ZAHN

AUS SALMÜNSTER.

ACAD. LIBRARY GIESSEN

WÜRZBURG.

DRUCK DER KGL. UNIVERSITÄTS-DRUCKEREI VON H. STÜRTZ.

1906.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507204_0146

MEINEN LIEBEN ELTERN

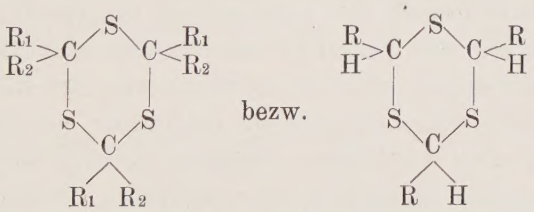
IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 15. April 1904 bis August 1905 im chemischen Laboratorium der Würzburger Universität auf gütige Veranlassung des Herrn Professors Dr. Manchot ausgeführt. Es sei mir verstattet, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Manchot, für seine freundlichen Ratschläge und Winke bei der Anfertigung der Dissertation meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ketone und Aldehyde, bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure als Kondensationsmittel, sind zahlreiche Abhandlungen von Baumann und Fromm, Wörner, Klinger, Marckwald u.a. veröffentlicht worden. In ihnen ist durch Heranziehung eines umfangreichen Tatsachenmaterials der Beweis erbracht, dass bei der Behandlung obengenannter — CO-haltiger Körperklassen mit Schwefelwasserstoff, unter dem wasserentziehenden Einfluss der konzentrierten Salzsäure ganz allgemein trimolekulare Thioketone bezw. Thioaldehyde entstehen, von folgendem Schema:



Die Hypothese, dass in beiden Fällen ein Ringschluss durch den abwechselnden Zusammentritt von drei C- und drei S-Atomen stattfindet, ist durch das Auftreten der nach der Theorie zu erwartenden Isomeren in zahlreichen Fällen sichergestellt.

Über Versuche, unter Umgehung der Salzsäure, Schwefelwasserstoff direkt oder an Ammoniak gebunden auf die Kar-

bonylgruppe zur Einwirkung zu bringen, finden sich weniger übereinstimmende Angaben. Neben meist polymeren Produkten, wie z. B. polymerer Thiobenzaldehyd, Thioanis- und Zimtaldehyd, wurden in einigen Fällen auch genau charakterisierte Gebilde, wie Bi-dithioaceton [1]), Benzyl- [2]) und auch Anisyldisulfid erhalten [3]).

Manchot und Krische haben nun, um die etwas verwickelten Verhältnisse zu sichten, speziell bei verschiedenen Ketonen Untersuchungen in der angedeuteten Richtung angestellt und hierbei bimolekulare Thioketone erhalten, denen sie die Struktur von Thiopinakonen zuschreiben, wie sie durch folgendes Schema veranschaulicht wird:

$$\begin{array}{l} \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C - SH \\ \qquad\quad | \\ \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C - SH \end{array}$$

Die Analogie, die in der Bildung von Trithioderivaten zwischen Aldehyden und Ketonen vorliegt, liess vermuten, dass die letztgenannte Reaktion der Ketone mit alkoholischem Schwefelammonium auch von allgemeiner Anwendbarkeit auf die Aldehyde sein würde.

Ich habe deshalb auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Manchot das Verhalten aromatischer Aldehyde gegen Schwefelammonium, welches von Baumann nur flüchtig gestreift wurde, einer Untersuchung unterzogen, um dieses Verhalten mit dem der Ketone, insbesondere auch bei der Entschweflung ihrer Thioderivate, zu vergleichen. Hierbei wurden in jedem Falle bimolekulare Dithioderivate erhalten.

Die meisten Komplikationen bot das Piperonal. Es lieferte, abgesehen von primären, harzigen Produkten, zwei bimolekulare Thiokörper, einen dreifach und einen zweifach geschwefelten.

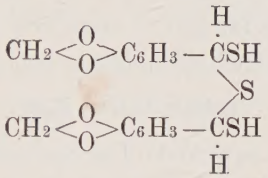
---

[1]) Ber. 20, 2467; 21, 534.

[2]) Ber. 15, 862.

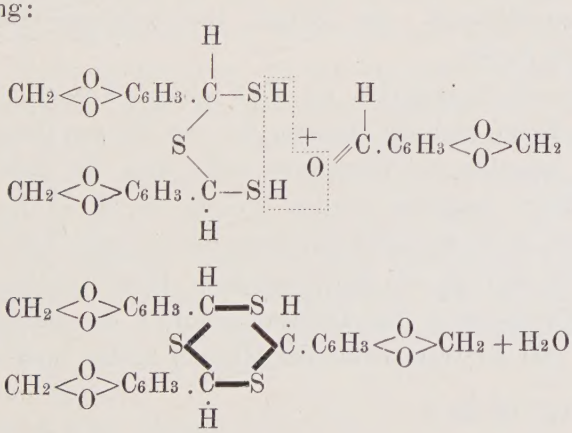
[3]) Ber. 24, 1441 ff.

Der erstere, von der empirischen Formel $C_{16}H_{16}S_3O_4$, bildete sich stets, wenn in dem verwendeten Schwefelammonium der Schwefelwasserstoff das Ammoniak stark überwog. Ich vermutete, in ihm ein Zwischenglied der vom Piperonal zu Wörners Trithiopiperonal führenden Reaktion, oder ein Spaltprodukt des Trithiopiperonals unter den Händen zu haben von folgender Struktur:



Allein abgesehen davon, dass die empirische Formel eines so konstituierten Körpers $C_{16}H_{14}S_3O_4$ wäre, während die Analyse mehr auf einen um 2 H-Atome reicheren $C_{16}H_{16}S_3O_4$ hinweist, spricht auch das sonstige Verhalten des vorliegenden Derivats durchaus nicht für eine Struktur in genanntem Sinne.

Wären nämlich wirklich die beiden Piperonyl- bezw. Piperonylmerkaptanreste durch eine Schwefelbrücke miteinander verbunden, so sollte dieser Thiokörper wohl leicht befähigt sein, durch Kondensationsmittel mit einem Molekül Piperonal den Trithioaldehyd zu bilden, entsprechend folgender Gleichung:



Da dies aber auf keine Weise zu erreichen war, so fällt die zuerst gemachte Annahme einer C-Verkettung durch ein S-Atom fort.

Deshalb ist als wahrscheinlicher die zweite Möglichkeit zu erwägen, ob nämlich der schwefelreichere Körper nicht eine Art Hydrat bezw. Thiohydrat des Dithiopiperonals ist, analog dem Hydrat des Thiobenzaldehyds von der empirischen Formel $C_{14}H_{14}S_3$, welche Klinger[1]) ohne dies freilich näher zu begründen, an der betreffenden Stelle schreibt:

$$(2\,C_6H_5CSH,)\,H_2S.$$

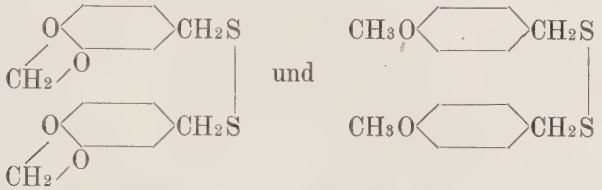
Hierfür spricht sowohl die Leichtigkeit, mit der das Dithiopiperonal beim Erhitzen mit stark konzentriertem Schwefelammonium in den schwefelreicheren Körper übergeht, als vielleicht auch der Umstand, dass beide Thiokörper dasselbe Dibenzylderivat beim Kochen mit Kupfer in Xylol geben. Über die eigentliche Bindung des H_2S, über die Art seiner Verknüpfung mit dem übrigen Molekularverband, wäre durch die letztere Annahme allerdings ein wesentlicher Fortschritt in der Erklärung noch nicht getan.

Aus den angeführten Gründen und weil ein Trithiopiperonal schon existiert, glaubte ich dem vorliegenden dreifach geschwefelten Piperonal, der Bezeichnungsweise Klingers mich anschliessend, den Namen Dithiopiperonal-Sulfhydrat geben zu dürfen.

Wesentlich einfacher als beim vorigen Körper gestaltete sich die Frage nach der Struktur der vier übrigen Thioderivate. Es lag zunächst die Vermutung nahe, dass die Aldehyde im selben Sinne reagieren würden, wie die von Krische auf ihr Verhalten gegen Schwefelammonium untersuchten Ketone, nämlich unter Bildung von Thiopinakonen. Diese Annahme erwies sich aber als irrig. Der Dithioanisaldehyd, den bereits Baumann und Fromm unter den Händen hatten, und der nach

[1]) Ber. 15, 864 ff.

meiner Vorschrift in quantitativer Ausbeute leicht erhältlich ist, wurde bereits von den beiden Autoren als Disulfid charakterisiert. Ebenso liess sich das Dithiopiperonal zu einem Merkaptan reduzieren, das sich umgekehrt wieder leicht in das Bipiperonyldisulfid umlagerte. Es kommen den erwähnten Thiokörpern demnach folgende Strukturformeln zu:



Die Beobachtung, dass der Dithioanisaldehyd und das Dithiopiperonal beim Entschwefeln Dibenzylderivate lieferten, dass speziell das Dithiopiperonal beim trockenen Erhitzen für sich allein keine Spaltung des Moleküls erfährt, sondern ein Stilbenderivat liefert, wäre nach dem Vorgange Krische's eher massgebend gewesen für die Wahl der Pinakonform, die er allen seinen Thioketonen zuschreibt. Sichergestellt ist sie von ihm nur für das Derivat aus dem Acetophenon.

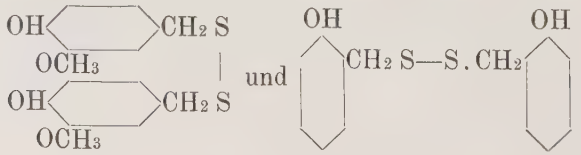
Dagegen dürfte der weitere Analogieschluss doch nicht ganz einwandfrei sein, dass nämlich das Tetrabenzylthiopinakon, da es beim Erhitzen für sich nicht in zwei Moleküle zerfällt, sondern ein Tetrabenzyläthen liefert, deshalb kein Disulfid sein könne. Denn die Tatsache, die von ihm zum Vergleich herangezogen wurde, dass das Acetophenondisulfid beim Erhitzen für sich, unter Spaltung des bimolekularen Komplexes ein Styrol liefert [1]), ist wohl kein zwingender Beweisgrund, dass die Reaktion im vorliegenden Falle ganz analog hätte wieder so verlaufen müssen. Besonders beim Thioderivat des Benzophenons, dem „Tetraphenylthiopinakon", das genau wie das Dithiopiperonal je nach den verschiedenen Bedingungen ein

[1]) Ber. 28, 909.
Inaug.-Diss., Göttingen 1903, p. 43.

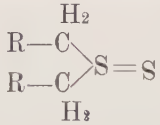
Äthan- oder Äthenderivat liefert, ist die Richtigkeit einer pinakonartigen Struktur, die sich auf die Bildung der genannten schwefelfreien Körper als einziges Beweismittel stützt, in Zweifel zu ziehen. Sicher könnte sie erst gestellt werden durch eine Reduktion der fraglichen Thioketone. Über diesbezügliche Versuche finden sich indes keine Angaben.

Nach den Erfahrungen, die beim Entschwefeln des Bipiperonyl-Disulfids gemacht wurden und die in ihrer Analogie so auffallend an die Entschweflungsresultate beim letztgenannten Thioketon erinnern, wäre ich eher geneigt, bloss auf diese allein gestützt, gerade dem „Tetraphenylthiopinakon" die Disulfidformel zuzusprechen. Jedenfalls ist durch die Bildung eines Stilbens aus dem Bipiperonyldisulfid der Nachweis erbracht, dass, wie oben schon erwähnt, die Bildung von Styrol aus Acetophenondisulfid keine generelle Gültigkeit für die anderen Sulfide hat. Es wäre deshalb gewiss von Interesse, gerade mit dem Thiopinakon des Acetophenons, über dessen Struktur ja kaum ein Zweifel bestehen kann, Entschweflungsversuche anzustellen. Vielleicht wäre dann auf diesem Wege durch vergleichende Gegenüberstellung am ehesten ein klarer Einblick in die etwas verwickelten Verhältnisse zu gewinnen.

Es erübrigt nun noch, für das Dithiovanillin und den Dithiosalizylaldehyd eine Auswahl zwischen Disulfid, Thiopinakon und eventuell noch Persulfidform zu treffen. Die genau gleiche Bildungsweise, die sie mit dem Dithioanisaldehyd gemeinsam haben, beim Vanillin ausserdem noch die nahe Verwandtschaft, in der es zum Piperonal, weil vom gleichen Aldehyd sich ableitend, steht, bestimmten mich, auch ihnen die Struktur von Disulfiden zuzuschreiben, also:



Freilich ist hier zu bemerken, dass Reduktionsversuche, während sie beim Piperonal- und Anisderivat gelangen, negativ ausfielen. Dies wird aber erklärlich, wenn man erwägt, dass gerade diese beiden letzten Thioaldehyde, die beide im Gegensatz zu Dithiopiperonal und Anisaldehyd noch mit einer negativen — OH Gruppe behaftet sind, eine grössere Zersetzlichkeit aufweisen, eine Eigenschaft, die ja selbst das Thrithiovanillin besitzt [1]), obwohl man doch infolge seiner ringförmigen Struktur gerade bei ihm ein festes Zusammenhalten seiner Atomgruppen erwarten sollte. Im Hinblick auf letztere Tatsache besonders noch, liess ich mich bestimmen, von der nicht gerade häufig vorkommenden, etwas gewagten Formulierung der beiden Dithiokörper abzusehen, die eine persulfidartige Bindung des zweiten S-Atoms nach folgendem Schema:



annimmt, obwohl ja vorstehende Formel sehr gut geeignet schien, die leichtere Zersetzlichkeit der beiden Thioaldehyde zu erklären. Übrigens wäre selbst bei dieser Atomgruppierung eine Möglichkeit der Reduktion zu einem Merkaptan nicht ausgeschlossen. Es spricht wenigstens kein Grund dagegen, dass die Reduktion nicht auch einmal unsymmetrisch verlaufen könnte, wie man im letzten Falle annehmen müsste.

Für die Existenz einer pinakonartigen Bindung endlich könnte geltend gemacht werden, dass diese beiden Dithioaldehyde mit Leichtigkeit Metallsalze bilden. Bedenkt man aber, dass in allen bekannteren Fällen, in denen freie SH-Gruppen durch solche Salze nachgewiesen wurden, fast immer nur charakteristisch gefärbte Metallverbindungen erhalten wurden, während wir es hier mit rein weissen Niederschlägen zu tun haben, so liegt allein im Phenolcharakter, der beiden

[1]) Ber. 29, 144.

Thioaldehyden infolge ihrer —OH-Gruppe noch anhaftet, der Schlüssel zur Erklärung des Auftretens dieser farblosen Salze. Sind ja schon das Vanillin und der Salicylaldehyd als solche durch ihre Fähigkeit ausgezeichnet, verschiedene Metallsalze zu bilden. Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass selbst ein Körper wie das Benzyldisulfid, dessen Disulfidnatur feststeht, mit Silber ein Metallsalz $(C_6H_5CH_2S)_2AgNO_3$ und bei längerem Stehen auch mit $HgCl_2$ ein entsprechendes Derivat liefert. Endlich aber bestätigt meine Beobachtung, dass beim benzoylierten Dithiovanillin ein entsprechender Niederschlag ausbleibt, voll und ganz das über den Einfluss der —OH-Gruppe Gesagte.

Sowohl Dithiopiperonal, wie auch Dithioanisaldehyd und -Vanillin konnten durch Entschwefeln in die entsprechenden Dibenzylderivate übergeführt werden, die sich, wie ihre bekannten niederen Homologen, durch vorzügliche Kristallisationsfähigkeit und ihre Unzersetzlichkeit bei der Destillation auszeichnen. Ihre Bildung erfolgt nach der allgemeinen Gleichung:

$$\begin{array}{l} R{-}CH_2{:}S \quad 2\,Cu \\ \quad\quad | \\ R{-}CH_2{:}S \quad 2\,Cu \end{array} = \begin{array}{l} R{-}CH_2 \\ \quad | \\ R{-}CH_2 \end{array} + 2\,Cu_2S$$

Der Schwefel wandert an das überschüssig vorhandene Kupfer, während die beiden Reste $R{-}C\langle^{H_2}$ unter C-Bindung zu dem entsprechenden Dibenzylderivat zusammentreten. Eine phenanthrenartige Bindung der beiden Komplexe, wie man sie vielleicht wegen des pyrogenen Charakters der Reaktion hätte erwarten können, ist schon nach der Analyse unmöglich. Ausserdem bilden sich die schwefelfreien Produkte nicht bloss bei der Destillation mit Kupfer, sondern sehr leicht schon in verhältnismässig niedrig siedenden Lösungsmitteln, wie Alkohol und Xylol.

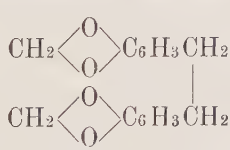
An Versuchen übrigens, geschwefelte aromatische Aldehyde in schwefelfreie Derivate überzuführen und damit Wege anzubahnen zu Körperklassen, deren höhere Homologe sonst nur schwer darzustellen waren, hat es nicht gefehlt. So schlug schon Klinger[1]) vor, zur Darstellung des Stilbens den β-Trithiobenzaldehyd mit Kupfer zu destillieren. Baumann und seine Mitarbeiter[2]) verfolgten diesen Prozess weiter, während Kopp[3]) speziell das Verhalten einiger Trithiooxyaldehyde zum Gegenstand näherer Untersuchung machte. Er gelangte hierbei gleichfalls zu höheren, substituierten Stilbenen, wie z. B. dem m- und p-Dioxy- bezw. Dimethoxystilben. In meinen Versuchen ist eine einfache Methode gegeben, die diesen Dioxystilbenen entsprechenden Dioxydibenzylderivate herzustellen, über die nähere Untersuchungen anscheinend noch fehlen. Dem Koppschen p-Dimethoxystilben

$$\begin{array}{l} CH_3O—C_6H_4CH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ CH_3O—C_6H_4CH \end{array}$$

entspräche dann das von mir beschriebene p-Dimethoxydibenzyl

$$\begin{array}{l} CH_3O—C_6H_4CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3O—C_6H_4CH_2, \end{array}$$

während mein Dibenzylderivat aus dem Dithiopiperonal



sein korrespondierendes Stilbenderivat in dem von mir gleichfalls dargestellten Körper

---

[1]) Ber. 10, 1878.

[2]) Ber. 24, 1456 u. 3307.

[3]) Ann. 277, 339 ff.

$$CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3CH$$
$$\|$$
$$CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3CH$$

hat, über dessen Stilbennatur zufolge der Analyse und der Fähigkeit, 2 Br zu addieren, kein Zweifel bestehen kann. Schon seine Entstehungsweise entspricht ganz derjenigen des schwefelfreien Körpers, den ich vergleichshalber aus dem Trithioanisaldehyd darstellte und der sich als das bereits oben erwähnte Koppsche Dimethoxystilben[1]) identifizieren liess. Hervorgehoben sei noch, dass das vorher genannte Bromadditionsprodukt

$$CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3CH\,Br$$
$$|$$
$$CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3CH\,Br$$

nach Löslichkeit und Schmelzpunkt durchaus verschieden ist von dem gleichprozentisch zusammengesetzten, isomeren Substitutionsprodukt, das bei der Bromierung des dem letztgenannten Stilben entsprechenden, weiter oben bereits erwähnten Dibenzylderivats entsteht. Diese Tatsache, sowie der Umstand, dass die Bromierung des Bismethylendioxydibenzyls glatt in der Kälte erfolgt, sprechen dafür, dass das Brom in den Kern eingetreten ist. Letztere Annahme gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit durch die Hartnäckigkeit, womit das Bromsubstitutionsprodukt einer Br-Abspaltung vermittelst Natriumäthylat widersteht.

Zu dem aus dem Dithiovanillin von mir dargestellten Dibenzylderivat, dem Dimethoxyhydroxydibenzyl

$$C_6H_3\,.\,OH\,.\,OCH_3\,.\,CH_2$$
$$|$$
$$C_6H_3\,.\,OH\,.\,OCH_3\;\;CH_2$$

fehlt noch das analoge Stilbenderivat

---

[1]) Ber. 25, 603.

$$C_6H_3 . OH . OCH_3 . CH$$
$$\|$$
$$C_6H_3 . OH . OCH_3 . CH$$

Es liesse sich wohl bei Anwendung von grösseren Mengen Trithiovanillin gewinnen, wie ein einzelner, in dieser Hinsicht angestellter Versuch ergab.

Die Resultate meiner Untersuchung sind also folgende:

1. Die Oxyaldehyde, Salicylaldehyd, Anisaldehyd und Protokatechualdehyd, bezw. die Äther des letzteren, Piperonal und Vanillin, gehen durch die Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium in Disulfide über, deren Konstitution sicher gestellt wurde.

2. Während die den Dithioaldehyden entsprechenden Trithioaldehyde beim Destillieren mit Cu oder Kochen mit Cu in einem organischen Lösungsmittel, Stilbene liefern, geben erstere bei der gleichen Behandlung die korrespondierenden Dibenzylderivate.

Experimenteller Teil.

A. Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Aldehyde.

I. Auf Piperonal.

a) Dithiopiperonal-Sulfhydrat.

In 500 ccm absoluten Alkohol wurde zwei Stunden lang Ammoniak und dann solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die gesamte Lösung von einem dicken Brei gelbweisser Ammonsulfidkristalle durchsetzt war. In je 150 ccm der aufgerührten Flüssigkeit wurden hierauf je 10 gr feingepulvertes Piperonal eingetragen. Der Aldehyd löst sich zunächst vollständig auf. Doch schon nach wenigen Minuten fällt ein voluminöser, weisser Niederschlag aus, der sich langsam zusammenballt und zu Boden setzt. Teilweise verdichtet er sich dort zu einem zähen, roten Harz, teilweise geht er anscheinend, besonders bei längerem Stehen, wieder in Lösung. Auf dem Harz beginnt bereits nach 24 Stunden eine weisse Kristallmasse sich abzuscheiden. Vermehrt sich nach Ablauf von 3 Wochen die Abscheidung nicht merklich mehr, so wird der Niederschlag abgenutscht, zur Entfernung anhaftenden Schwefelammoniums reichlich mit Wasser gewaschen und aus Aceton,

oder besser noch einer Mischung von Aceton und Sprit, umkristallisiert. Das auf diese Weise erhaltene Produkt zeigt den Schmelzpunkt 113,5°—114°; es löst sich ziemlich leicht in Chloroform, Benzol und Aceton, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, kaum in kaltem absoluten Alkohol und Äther. Aus Alkohol kristallisiert es in feinen, glänzenden Nadeln.

Analyse:

I. 0,1637 gr Substanz gaben 0,3117 gr CO_2 und 0,0668 gr H_2O,
0,2033 gr gaben 0,3881 gr CO_2 und 0,0787 gr H_2O,
II. 0,1512 gr gaben 0,2889 gr CO_2 und 0,0578 gr H_2O,
0,2468 gr gaben 0,4727 gr CO_2 und 0,0950 gr H_2O,
III. 0,1229 gr Substanz ergaben 0,2338 gr $BaSO_4$,
IV. 0,1720 gr gaben 0,3292 gr $BaSO_4$,
V. 0,1577 gr gaben 0,3034 gr $BaSO_4$,
VI. 0,1554 gr gaben 0,2944 gr $BaSO_4$.

In 24,68 gr Benzol gaben 0,1559 gr eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0,09°; unter Benutzung der Konstante 53 für Benzol, erhält man für das Molekulargewicht den Wert 371.

Berechnet für	gefunden	
$C_{16}H_{16}S_3O_4$	I.	II.
C = 52,18 %	51,92 %; 52,06 %	52,11 %; 52,23 %
H = 4,34 %	4,56 %; 4,33 %	4,27 %; 4,31 %
S = 26,08 %	—	—
Mol.-Gew. = 368	—	—

Berechnet für	gefunden			
$C_{16}H_{16}S_3O_4$	III.	IV.	V.	VI.
C = 52,18 %	—	—	—	—
H = 4,34 %	—	—	—	—
S = 26,08 %	26,11 %,	26,27 %,	26,41 %	25,99 %.
Mol.-Gew. = 368	371	—	—	—

Vorteilhafte Ausbeuten erzielt man, ohne dass hierbei eine lästige Harzbildung zu beobachten wäre, wenn man entweder

das Reaktionsgemisch reichlich verdünnt oder besser noch einige Tage schüttelt, so dass also dem fast momentan sich abscheidenden primären Produkt keine Gelegenheit geboten ist, sich fest zu Boden zu setzen und dadurch der weiteren Einwirkung des Schwefelammoniums sich zu entziehen. Aus 16 gr Piperonal, die nach Zugabe von 200 ccm konzentrierter Schwefelammoniumlösung auf 400 ccm mittelst absoluten Alkohols verdünnt waren, erhielt man so 16 gr Rohprodukt.

Das Thioderivat ist unlöslich in heisser Natronlauge; der Schwefel scheint locker gebunden zu sein, denn schon bei einigem Stehen in einer kalten Natriumäthylatlösung, leichter noch in der Wärme, wird Schwefel abgespalten. Auch durch Kochen mit feinverteiltem Kupfer in Xylollösung erfolgt leicht Entschwefelung. Hierbei entsteht ein Dibenzylderivat, welches mit dem weiter unten beschriebenen, aus Dithiopiperonal erhaltenen Körper, identisch ist. Mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid oder Bleiacetat in alkoholischer Lösung entstehen keine Metallsalze.

Reduktion des Thiokörpers.

Ich verfuhr hierbei nach einer Angabe Baumanns[1]) über die Reduktion von Acetophenondisulfid zu dem entsprechenden Merkaptan. 7 gr des Thioderivats wurden mit einer reichlichen Menge Zinkstaub und Eisessig aufgekocht, nach dem Erkalten in überschüssige Natronlauge eingegossen und mit verdünnter Salzsäure unter guter Kühlung angesäuert. Alsdann wurde solange Wasserdampf eingeleitet, bis das Destillat nicht mehr milchig überging. Nach dem Ausäthern und Abdestillieren des Extraktionsmittels hinterblieb eine relativ geringe Menge eines gelblichen, etwas unangenehm riechenden Öles, das sich leicht in Eisessig oder Alkohol löste. Beim Versetzen einer solchen alkoholischen Lösung mit alkalischem Kupfer, ammoniakali-

[1]) Ber. 28, 908 ff.

schem Silber oder Bleiacetat fällt momentan ein schwer löslicher, schön gelber Niederschlag. Ich begnügte mich mit diesem qualitativen Nachweis, da eine quantitative Silberbestimmung kein brauchbares Resultat lieferte.

Überführung des Thioaldehyds in einen schwefelfreien Körper.

1. 1,8 gr Thioderivat wurden mit 5 gr Kupferpulver 24 Std. am Rückflusskühler in alkoholischer Lösung gekocht. Eine nach dieser Zeit entnommene filtrierte Probe gab nach dem Eindunsten einen gelblichen Rückstand. Dieser wurde mit Ligroin auf Ton weiss gewaschen und auf Schwefel geprüft. Da mit Bleizucker noch intensive Braunfärbung eintrat, wurde

2. das gesamte Reaktionsgemisch mit 30 ccm Alkohol und weiteren 5 gr Kupfer im Bombenrohr 5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre zeigten sich auf dem schwarzen Schwefelkupfer reichlich viele, büschelförmig angeordnete Kristalle, die vollkommen schwefelfrei waren und roh den Schmelzpunkt 135°/136° zeigten. Dagegen gaben die Reste aus den verdunsteten Mutterlaugen noch geringe Schwefelreaktion.

3. Da die beiden ersten Entschwefelungsversuche längere Zeit in Anspruch nahmen, ferner auch die Temperatur des Lösungsmittels zu niedrig war, wurde versucht auf trockenem Wege eine Schwefelabspaltung zu bewerkstelligen. 5 gr des Thioderivats wurden zu diesem Zwecke mit der vierfachen Menge Kupferpulver langsam erhitzt. Bei ungefähr 140° beginnt schon die Reaktion einzusetzen, während der weiter unten beschriebene Dithiokörper bei der gleichen Behandlung grösserer Wärmezufuhr bedarf. Das ganz analog wie beim Entschwefeln des Dithiopiperonals isolierte schwefelfreie Produkt zeigt den Schmelzpunkt 138°; es gibt auch mit 2 Molekülen Brom das gleiche Substitutionsprodukt wie das noch zu besprechende

Dibenzyilderivat aus dem Dithiopiperonal. Aus dem Smp. 138° des schwefelfreien Körpers, aus dem Smp. 163° des gebromten, sowie aus seinen anderen Eigenschaften erhellt, dass wir es in beiden Fällen mit ein und demselben Körper zu tun haben. Analyse und Eigenschaften finden sich unter Dithiopiperonal.

Kondensationsversuche mit Piperonal.

1. Äquimolekulare Mengen Thioderivat und Piperonal wurden in Chloroform gelöst. Sodann leitete man 1 ½ Stunden lang trocknen Chlorwasserstoff ein. Allein selbst durch wochenlanges Stehen des Reaktionsgemisches konnte keine Kondensation zu dem bekannten Trithiopiperonal erzielt werden.

2. Äquimolekulare Mengen Thiokörper und Piperonal wurden mit 15 ccm Alkohol und 10 ccm konzentrierter alkoholischer Salzsäure im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Auch in diesem Falle konnte nur ein negatives Ergebnis festgestellt werden.

3. Den gleichen Erfolg hatte längeres Kochen mit Natriumacetat.

4. Auch durch Erhitzen mit Zinkchlorid war eine Verkettung der beiden Moleküle nicht zu erreichen. Bei 80° zerfloss das Gemisch unter Blaufärbung. Aus der schwarz gewordenen Reaktionsmasse liess sich kein fassbarer Körper herausarbeiten.

b) Dithiopiperonal, Piperonyldisulfid.

$$CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 . CH_2—S — S—H_2C . C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2$$

In 1 l absoluten Alkohol wurde drei Stunden lang Ammoniakgas in mässigem Strome eingeleitet. Durch diese alkoholische Lösung wurde sodann fünf Stunden lang trockener Schwefelwasserstoff hindurch geschickt. Hierbei soll nur eine minimale Abscheidung weisser Ammonsulfidkristalle eintreten.

In 200 ccm der erhaltenen, fast farblosen Lösung wurden je 15 gr Piperonal fein gepulvert eingetragen. Der Aldehyd geht glatt in Lösung. Aber schon nach kurzem Stehen beginnt sich das Reaktionsgemisch zu trüben und einen voluminösen, langsam sich zu Boden senkenden flockigen Niederschlag abzuscheiden. Dieser schwindet jedoch fast ganz wieder, um nunmehr kristallinischen Gebilden Platz zu machen. Man lässt ungefähr vierzehn Tage bis vier Wochen unter öfterem Umschütteln an einem kühlen Orte stehen, filtriert dann, wäscht die Kristallmasse mit Wasser schön weiss und kristallisiert das bei 67°/69° schmelzende Rohprodukt aus einer Mischung von Aceton und Sprit um. Ausbeute 10 gr.

Analyse des reinen, bei 69° schmelzenden Körpers:

I. 0,1565 gr gaben 0,3295 gr CO_2 und 0,0642 gr H_2O,
II. 0,1626 gr gaben 0,3422 gr CO_2 und 0,0640 gr H_2O,
III. 0,1554 gr gaben 0,2220 $BaSO_4$,
IV. 0,3921 gr gaben in 20 gr Benzol eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0,310°,
V. 0,1036 gr gaben in 20,8 gr Benzol eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0,085°.

Berechnet für $C_{16}H_{14}S_2O_4$:	gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
C = 57,48	57,42	57,39	—	—	—
H = 4,20	4,55	4,40	—	—	—
S = 19,16	—	—	19,58	—	—
Mol.-Gew. = 334	—	—	—	335	336

Das Dithiopiperonal löst sich sehr leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, etwas weniger leicht in Eisessig, Benzol, Aceton und Sprit. Aus letzterem, sowie aus Aceton kristallisiert es beim raschen Abkühlen in gut ausgebildeten prismatischen Kriställchen. Aus einer stark konzentrierten, übersättigten Acetonlösung bilden sich oft längere Spiesse, die Neigung zeigen, derbe, aufeinander geschichtete Kristall-

aggregate zu bilden. In heisser Natronlauge ist der Thioaldehyd vollkommen unlöslich, gegen Natriumäthylat ziemlich unbeständig. Durch einen Tropfen konz. H_2SO_4 wird er karminrot gelöst; durch $FeCl_3$ und konz. H_2SO_4 färbt sich seine Lösung nicht charakteristisch, nur dunkelrot-schwarz. Durch Zinkstaub und Eisessig lässt er sich zu dem entsprechenden Merkaptan reduzieren, durch Erhitzen mit Kupfer allein oder in Lösungsmitteln vom Schwefel befreien.

Verhalten des Dithiopiperonals gegen Natriumäthylat.

$^1/_2$ gr reines Thioderivat wurde zu einer Lösung von 3 gr Natrium in 100 ccm Alkohol hinzugegeben. Bereits in der Kälte beginnt das Gemisch sich gelb zu färben. Es wurde alsdann zwei Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt und erkalten gelassen. Die dunkelrotbraun gewordene Lösung gab nach dem Verdünnen mit Wasser beim Zusatz von Nitroprussidnatrium intensive Schwefelreaktion und entwickelte beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure reichlich Schwefelwasserstoff. Bei genügendem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser fielen nur verharzte, braune Massen aus. Natriumäthylat wirkt demnach leicht zersetzend ein.

Reduktion des Dithiopiperonals.

2 gr Thiokörper wurden in viel Eisessig gelöst, mit Zinkstaub versetzt und darauf 5 Minuten erhitzt. Um das Ende der Reaktion zu erkennen, wurde das erkaltete Gemisch unter Kühlung in überschüssige Natronlauge gegossen, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und dann im Wasserdampfstrom destilliert. Das Reduktionsprodukt, das sich teils auf dem Boden der Vorlage als ein gelbliches Öl ansammelt, teils mit dem Wasser eine milchige Emulsion bildet, wurde durch Ausäthern des Gesamtdestillats isoliert. Nach dem Abde-

stillieren des Extraktionsmittels hinterbleibt es als ein gelbliches Öl. Auf der Hand verrieben, hinterlässt es einen auf die Dauer widerlichen Geruch, der nicht unähnlich ist dem der Taubnesselblätter. Es löst sich leicht in Äther, Alkohol und Eisessig. Versetzt man die alkoholische Lösung mit alkoholischem Bleiacetat, so fällt momentan ein schönes, goldgelbes Bleisalz voluminös aus. Das mittelst alkalischer Kupferlösung gefällte Metallsalz ist etwas heller. Ammoniakalisches Silbernitrat bewirkt eine mehr grünlichgelbe, gallertartige Füllung, die sich bei mehrtägigem Stehen dunkel färbt.

Analyse des mit Sprit gut gewaschenen, über Chlorcalcium getrockneten Silbersalzes:

0,2352 gr gaben 0,0918 gr Ag.

berechnet für:	gefunden:
$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3CH_2S.Ag$	
Ag = 39,27%	Ag = 39,03%

Versetzt man die alkoholische Lösung des Merkaptans mit alkoholischer Jodlösung, so wird diese glatt entfärbt. Nach dem Eindunsten an der Luft hinterbleiben schön ausgebildete Kriställchen, bezw. Aggregate von der charakteristischen Form des Disulfids. Auch der Schmelzpunkt stimmt mit dem des Dithiopiperonals überein.

Untersuchungen über das Verhältnis und die gegenseitige Bildungsweise der beiden Thiopiperonale.

Das Dithiopiperonal steht zum Thiokörper von der empirischen Formel $C_{16}H_{16}S_3O_4$ im Verhältnis eines um H_2S ärmeren Piperonalderivats. Beide können sich in demselben Reaktionsgemisch nebeneinander bilden. Wendet man von vornherein einen Überschuss von stark H_2S-haltigem Ammon an, so dass also das Ammonsulfhydrat NH_4SH überwiegt, dann wird die Bildung des schwefelreicheren Körpers begünstigt.

Umgekehrt erhält man beim Arbeiten in stark NH_3-haltiger Lösung als Hauptprodukt das Dithioderivat des Piperonals. In den Filtraten sowohl des einen wie des andern Hauptprodukts lässt sich jedenfalls immer ein Gemisch beider Körper nachweisen, wenn auch in verhältnismässig geringer Menge. Ferner lässt sich das Dithiopiperonal weiter schwefeln zu dem Körper $C_{16}H_{16}S_3O_4$. Zur Illustration und Bestätigung des Gesagten mögen folgende kleine Versuche dienen:

In 400 ccm absol. Alkohol wurde $^3/_4$ Stunden lang NH_3-Gas eingeleitet. Das erhaltene alkoholische Ammoniak wurde nun in zwei Teile, ungefähr $^1/_3$ und $^2/_3$, geteilt und damit folgendermassen verfahren:

I. In das erste Drittel, ungefähr 130 ccm, wurde 4 Stunden lang H_2S geleitet, bis die Lösung stark nach H_2S roch und eine gelbe Farbe angenommen hatte. Löste man nun je 1 gr Piperonal in 30 ccm dieses Schwefelammoniums auf und überliess es sich entweder selbst, oder schüttelte es in einer Luftbesser noch Sauerstoff-haltigen Flasche, so resultierte als Niederschlag der stärker geschwefelte Körper. Aus dem Filtrat konnte man durch Fällen mit Wasser ein Produkt erhalten, dessen Schmelzpunkt beide Male zwischen 70 und 100° lag. Kristallisierte man dieses Gemisch vorsichtig aus absolutem Alkohol um, so bekam man als Kristallisationsprodukt fast nur Nadeln vom Smp. 113°, während aus den Alkoholischen Mutterlaugen durch Fällen mit Wasser das Dithiopiperonal vom Smp. 69° erhalten wurde. Erhitzte man 1 gr Dithiopiperonal vom Smp. 69° mit 30 ccm des nach I bereiteten Schwefelammoniums in der Wasserbadbombe 9 Stunden lang, so erhielt man den bei 113° schmelzenden, um H_2S reicheren Thioaldehyd.

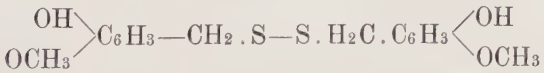
II. In die restierenden beiden andern Drittel alkoholischen Ammoniaks, ungefähr 280 ccm, wurde noch $1^1/_4$ Stunden lang, im ganzen also 2 Stunden, Ammoniak eingeleitet, während Schwefelwasserstoff bedeutend kürzere Zeit als bei I, nur

3 Stunden, statt der der doppelten Menge entsprechenden Zeit von 8 Stunden, hindurchgeleitet wurde. Löste man nun je 1 gr Piperonal in 30 ccm dieses Schwefelammoniums auf, so erhielt man im Niederschlag als Hauptprodukt das Dithiopiperonal vom Smp. 69°, während das Filtrat mit Wasser verdünnt, ein Gemisch beider Thioaldehyde in geringer Menge abschied. Übrigens lässt sich schon aus der Färbung der Mutterlaugen ein Schluss auf den zu erwartenden Körper ziehen. Ist die Lösung über dem ausgeschiedenen Hauptprodukt mehr dunkelrot, so deutet dies auf die Entstehung des Dithiopiperonals hin, während eine hellgelbrote Mutterlauge stets nur in Begleitung mit dem schwefelreichern Derivat vom Smp. 113° beobachtet wurde.

Löste man in 30 ccm des nach II bereiteten Schwefelammoniums Schwefelblumen auf und brachte dann erst 1 gr Piperonal mit dieser Lösung in Reaktion, so resultierte nur der schwefelreichere Körper, wie ja auch zu erwarten war.

II. Einwirkung von Schwefelammonium auf Vanillin.

a) Dithiovanillin.



In 400 ccm absoluten Alkohol wurde ungefähr 1 ½ Stunden lang gasförmiges Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Die eine Hälfte, 200 ccm, dieses alkoholischen Ammoniaks wurde durch ca. vierstündiges Durchleiten von Schwefelwasserstoff soweit gesättigt, dass eben gerade die ersten weissen Ammonsulfidkristalle sich abzuscheiden begannen. Die auf diese Weise erhaltene, ziemlich konzentrierte Ammonsulfidlösung wurde nunmehr mit den restierenden 200 ccm alkoholischen Ammoniaks verdünnt und zu folgenden Ansätzen verwandt:

Je 5 gr fein gepulvertes Vanillin wurden in je 125 ccm des nur schwach gelb gefärbten Schwefelammoniums gelöst.

Bereits nach wenigen Minuten trübt sich die Lösung und es scheidet sich bald, das ganze Gefäss erfüllend, ein voluminöser, weisser Körper aus, der sich, besonders beim Schütteln, flockig zusammenballt. Dieser erste Niederschlag verschwindet jedoch im Verlaufe einiger Stunden grösstenteils, beziehungsweise setzt sich am Boden des Gefässes fest. Aus der rotgelben Lösung scheiden sich innerhalb der nächsten 24 Stunden rundliche, punkt- bis warzenförmige Gebilde an der gesamten Gefässwandung ab. Nach einer Woche wurde die Mutterlauge abgegossen, der feste Rückstand mit Wasser fein verrieben und abgesaugt. Er stellt, so behandelt, ein weisses kristallinisches Pulver dar, das zwischen 124°—128° schmilzt. Durch öfteres Umkristallisieren aus ½ Wasser, ½ Sprit wurde der Schmelzpunkt auf 129°—130° gesteigert.

Analyse:

I. 0,2114 gr gaben 0,4400 gr CO_2 und 0,1116 gr H_2O,
II. 0,1828 gr gaben 0,2512 gr $BaSO_4$,
III. 0,2400 gr gaben in 14,95 gr Benzol eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0,125°.

Berechnet für	gefunden:		
$C_{16}H_{18}S_2O_4$	I.	II.	III.
C = 56,80	56,76	—	—
H = 5,32	5,9	—	—
S = 18,93	—	18,87	—
Mol.-Gew. = 338	—	—	344

Das Dithiovanillin löst sich sehr leicht in Aceton und abs. Alkohol (3 gr : 30 ccm), ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff, Äther und Chloroform (1 gr : 35 ccm), leicht in heissem Benzol, Eisessig und in Natronlauge. An letztere gibt es beim Erhitzen leicht Schwefel ab, unter Gelbfärbung der alkalischen Lösung. Die lockere Bindung, womit der Schwefel in dem bimolekularen Komplexe sitzt, zeigt sich auch in der leichten Schwefelabspaltung mittelst Soda und der Entschwefelung

durch Kupfer in alkoholischer Lösung. Alkoholisches Quecksilberchlorid und Bleiacetat bewirken alsbald eine weisse amorphe Fällung in der verdünnten alkoholischen Lösung des Dithiokörpers. Alkalische Kupferlösung wirkt nicht ein, während ammoniakalisches Silber zunächst eine gelbe, nach und nach bald braunschwarz werdende Färbung hervorruft; zugleich bildet sich ein schwacher Silberspiegel. Durch Reduktionsmittel, wie Zinkstaub-Eisessig, oder Natriumamalgam konnte ein fassbares Reduktionsprodukt nicht erzielt werden. Ausbeute an Rohprodukt aus 15 gr Vanillin: ca. 9 gr Niederschlag. Das Filtrat gab, mit Wasser reichlich verdünnt, noch 7 gr; im ganzen also 16 gr leicht zu reinigendes Rohprodukt. Es kristallisiert in dünnen Blättchen; unter dem Mikroskop betrachtet, zeigen diese mehr tafelig-spiessige Form.

Will man die Abscheidung des festen Reaktionsprodukts aus den Mutterlaugen verhindern, so genügt es, die Lösung des Aldehyds in Schwefelammonium von vornherein stark mit Alkohol zu verdünnen. Durch Fällen des Reaktionsgemisches mit Wasser erhält man alsdann den rohen Körper mehr als feines, weiches Pulver, das sich bequemer und leichter weiterverarbeiten lässt. Auch durch mehrtägiges Schütteln beider Agentien miteinander lässt sich ein schöner, feinpulveriger Thioaldehyd erzielen. Eine eigentliche Harzbildung, in Form fester, gelbroter Harzkuchen, wie sie beim weiter unten zu beschreibenden Anisyldisulfid, besonders aber auch bei den beiden schon erwähnten Thiopiperonalen, zum grossen Nachteil der Ausbeute, in manchen Fällen auftrat, wurde nicht beobachtet.

Versuch einer Reduktion des Dithiovanillins zum Merkaptan.

1. 3 gr Dithiovanillin wurden in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub kurze Zeit erwärmt. Das erkaltete Gemisch wurde genau wie beim Piperonylmerkaptan mit Natronlauge und ver-

dünnter Salzsäure behandelt und schliesslich der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es geht mit den Wasserdämpfen nichts über. Vom Wasser mitgeführtes Schwefelwasserstoffgas scheint auf eine bereits während der Reaktion stattgehabte Zersetzung hinzudeuten.

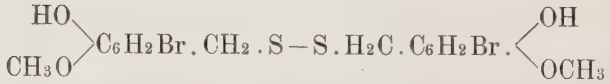
2. Da die Erwärmung des Reaktionsgemisches vielleicht schuld an der Zersetzung des eventuell gebildeten Merkaptans war, wurde nunmehr versucht, in der Kälte mittelst Natriumamalgam eine Reduktion auszuführen. Auch hier entsprach der Erfolg nicht den Erwartungen. Die gut mit Eis gekühlte alkalische Reduktionsflüssigkeit gab beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff ab. Gleichzeitig schieden aus der vorher gelben Lösung schwarze, flockige Massen sich aus (HgS?). Durch Extraktion mit Äther konnte nur eine geringe Menge unveränderten Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden.

Bromierung des Dithiovanillins.

1 gr Dithiovanillin wurde mit der für zwei Brom berechneten Menge Br in Chloroform versetzt. Selbst bei Zugabe der ersten Tropfen trat kaum Entfärbung ein, ebenso blieb die zu erwartende Bromwasserstoff-Entwickelung aus. Beim Eindunsten im Vakuum resultierte eine sirupartige Schmiere, aus der sich auch nach dem Behandeln mit Ligroin ein Dithiobromvanillin nicht herausarbeiten liess.

Einwirkung von Schwefelammonium auf Mono-Br-vanillin.

Dithiobromvanillin.



Da durch Bromierung des Dithiovanillins ein entsprechendes gebromtes Produkt nach der angegebenen Methode nicht erhältlich war, wurde versucht umgekehrt durch

Schwefelung des Monobromvanillins das Dithiobromvanillin zu gewinnen. Zunächst wurde Monobromvanillin nach der Vorschrift von Tiemann[1]) dargestellt. 1,2 gr dieser Substanz wurden mit 30 ccm farblosen Schwefelammoniums drei Tage lang geschüttelt, absitzen lassen und filtriert. Es hinterblieben 2 gr eines schön gelben Körpers, der teilweise bei 125°—130°, teilweise höher (bis 155°), schmolz. Durch zweimalige Kristallisation stieg der Schmelzpunkt auf 159°.

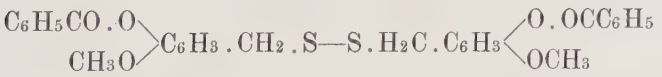
Analyse:

I. 0,1407 gr gaben 0,1061 gr AgBr und 0,1338 gr $BaSO_4$
II. 0,1640 gr gaben in 20 gr Naphtalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,127°; k = 70.

Berechnet für $C_{16}H_{16}Br_2S_2O_4$:	gefunden: I.	II.
Br = 32,26	32,09	—
S = 12,90	13,06	—
Mol.-Gew. = 498	—	463

Der Körper löst sich ziemlich leicht in den gebräuchlichen organischen Solventien, schwerer in heissem Toluol, aus dem ich ihn deshalb, zwecks seiner Analyse, umkristallisierte. Er bildet hierbei kleine, körnige Kriställchen, die eine gewisse Härte zeigen und mattgelbe Färbung besitzen. Wie das Dithiovanillin, so reagiert auch das vorliegende Bromsubstitutionsprodukt mit Blei-, Quecksilber- und Silbersalzlösungen.

Dithiobenzoylvanillin.



2 gr Dithiovanillin wurden in viel zehnprozentige Natronlauge eingetragen, etwas mehr als die berechnete Menge Benzoyl-

[1]) Ber. 7, 615.

chlorid zugesetzt und einige Stunden am Schüttelapparat gut durcheinander geschüttelt. Der erhaltene weisse Niederschlag wurde alsdann mit Sodalösung gut verrieben, abgesaugt und wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen. Um ihn analysenrein zu erhalten, wurde er mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert.

Analyse:

0,1610 gr gaben 0,1376 gr $BaSO_4$

Berechnet für	gefunden:
$C_{30}H_{26}S_2O_6$:	
S = 11,72 %	S = 11,74 %

Während das Dithiovanillin in Alkohol leicht löslich ist, löst sich sein Benzoylderivat selbst beim Erwärmen nur schwer darin auf. Beim Erkalten kristallisiert es sehr schön aus. Es bildet verfilzte, unter dem Mikroskop betrachtet wasserhelle Nädelchen vom Schmelzpunkt 133°—135°. In Natronlauge ist es unlöslich; mit $HgCl_2$, Bleiacetat oder ammoniakalischem Silber gibt es, auch bei mehrtägigem Stehen, genau wie Dithiopiperonal und Dithioanisaldehyd keine Metallsalz-Niederschläge, während solche beim Dithiovanillin, das noch eine Phenolgruppe enthielt, sofort eintraten.

Beschreitet man bei der Darstellung des Dithiobenzoylvanillins den umgekehrten Weg und lässt Schwefelammonium auf das benzoylierte Vanillin einwirken, so erhält man als Endprodukt ebenfalls den oben beschriebenen Thiokörper, wie folgender Versuch zeigt:

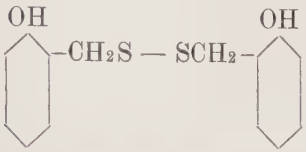
2 gr Benzoylvanillin, die nach einer Angabe von Wörner[1]) dargestellt waren und den Schmelzpunkt 75° zeigten, wurden zwei Tage lang mit 50 ccm alkoholischem Schwefelammonium geschüttelt und dann filtriert. Der Niederschlag bestand, dem Schmelzpunkt sowie seinen Eigenschaften nach, aus Dithiobenzoylvanillin.

---

[1]) Ber. 29, 144.

III. Einwirkung von Schwefelammonium auf Salicylaldehyd.

Dithiosalicylaldehyd.



Die Konzentration des angewandten Schwefelammoniums war die gleiche wie beim Vanillin. Es wurden je 4 gr Kahlbaum'scher Aldehyd in 100 ccm der fast farblosen Ammonsulfidlösung eingegossen. Momentan erfolgt unter schwachem Erwärmen eine dicke, weisse Fällung, die aber bereits nach $^1/_4$ Stunde vollständig in Lösung gegangen ist. Nach einwöchentlichem Stehen wird die dunkelgelbrote Mutterlauge in viel Wasser gegossen. Im Verlauf von 24 Stunden beginnt dann langsam die Ausscheidung prächtiger, nadelförmiger, schneeweisser Kriställchen.

Analyse:

I. 0,2360 gr, die vorher scharf bei 90° getrocknet waren, gaben 0,5248 gr CO_2 und 0,1136 gr H_2O.

II. 0,1622 gr gaben 0,2692 gr $BaSO_4$.

III. 0,2312 gr gaben in 20,9 gr Benzol eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0,205°.

Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2O_2$:	gefunden: I.	II.	III.
C = 60,43	60,64	—	—
H = 5,04	5,38	—	—
S = 23,02	—	22,84	—
M.-G. = 278	—	—	286

In den meisten gebräuchlichen organischen Solventien ist der Thioaldehyd sehr leicht löslich, etwas schwerer schon in Schwefelkohlenstoff, schwer in Xylol. Aus Alkohol kristallisiert er mit Kristallalkohol. Es ist daher nötig, die durch

Umkristallisieren aus $^2/_3$ Wasser und $^1/_3$ Alkohol erhaltenen Kristalle, die in diesem Zustand bereits bei 85 ° zu schmelzen beginnen, vor der Analyse gut zu trocknen. Übrigens erfolgt die Abgabe des Alkohols schon fast vollständig mit grosser Leichtigkeit bei kurzem Liegen des Dithiosalicylaldehyds an der Luft. Sollte sich beim Umkristallisieren das Produkt zuerst milchig abscheiden, wozu es leicht geneigt ist, so muss man durch öfteres Reiben und Schütteln nachhelfen. Es fällt dann nicht schwer, den Körper in silberweissglänzenden Kristallen aus den Mutterlaugen zu gewinnen. Behandelt man seine alkoholische Lösung mit Quecksilberchlorid oder Bleiacetat, so fällt alsbald ein weisser dicker Niederschlag aus. Silber, in ammoniakalischer Lösung, bewirkt zunächst Gelbfärbung, die aber bald in schwarzgrau umschlägt. Alkalische Kupferlösung reagiert nicht mit dem Thioaldehyd. Durch Kochen mit Natron oder Soda wird leicht Schwefel abgespalten. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ; der definitive Schmelzpunkt 103,5°.

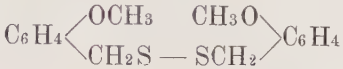
Ein Reduktionsprodukt des Dithiokörpers konnte nicht gefasst werden. Weder durch Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig, noch auch durch Schütteln mit Natriumamalgam liess sich das entsprechende Merkaptan gewinnen. Es zeigte sich vielmehr auch hier, wie beim Dithiovanillin, reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung, als ich versuchte, mit Wasserdampf das ev. gebildete Merkaptan überzutreiben.

Ganz kurz möchte ich noch eines Versuches erwähnen, den Dithiosalicylaldehyd durch Erhitzen seiner Xylol-Lösung mit Kupfer zu entschwefeln. Da sich aber hierbei in noch höherm Masse, als es beim entsprechenden Thiovanillin der Fall ist, die leichte Zersetzlichkeit des Dithiosalicylaldehyds geltend macht und ausserdem das zu erwartende o-Dioxydibenzyl bereits dargestellt ist [1]), sah ich davon ab, die Reaktion in dieser Hinsicht weiter zu verfolgen.

[1]) Lieb. Ann. 305, 99.

IV. Einwirkung von Schwefelammonium auf Anisaldehyd.

Dithioanisaldehyd.



Eine Beschreibung dieses Körpers nebst Analyse findet sich bereits in einer Abhandlung von Baumann und Fromm[1]). Die genannten Autoren erhielten ihn neben mehr oder weniger harzigen Produkten bei der Behandlung von Anisaldehyd mit farblosem Schwefelammonium. Ihren Angaben nach bildet sich um so weniger harziger, polymerer Thioaldehyd zu gunsten des Dithioaldehyds, je grösser der Überschuss an verwandtem Schwefelammonium ist. Zur Vervollständigung suchte ich deshalb die geeignetsten Bedingungen herauszufinden und festzulegen, unter denen die Reaktion einzig nur im Sinne der Disulfidbildung verläuft. Eine bequeme Methode, die nahezu quantitative Ergebnisse lieferte, unter Vermeidung jeglicher lästigen Nebenprodukte, fand sich in folgender Versuchsanordnung:

Die Konzentration der angewandten Ammonsulfidlösung war analog wie beim Vanillin und Salicylaldehyd. Je 5 gr flüssiger Aldehyd wurden in 125 ccm des gelblichweissen Schwefelammoniums eingetragen. Alsbald schied sich eine voluminöse gelbliche Fällung unter geringem Erwärmen ab. Das Reaktionsgemisch wurde darauf drei Tage lang tüchtig durchgeschüttelt und dann abgesaugt. Zur Entfernung anhaftender Mutterlaugen wurde der feinpulverige, weisse Niederschlag des öftern mit Wasser nachgewaschen. Ausbeute 4,2 gr vom Smp. 100°. Das gelbrote Filtrat gab, stark mit Wasser verdünnt, gleichfalls noch 1,2 gr Substanz vom Smp. 100°. Das so erhaltene Produkt war schon ziemlich rein und zeigte selbst nach öfterm Umkristallisieren stets denselben Smp. 101°.

[1]) Ber. 24, 1455 ff.

Bei Baumann und Fromm fehlt eine solche Smp.-Bestimmung. Sie wurde nachträglich von mir mit einigen Kristallen, die nach der ungefähren Angabe beider Autoren gewonnen waren, angestellt und lieferte das gleiche Resultat. Um die Indentität meines Körpers ganz sicher zu stellen, wurde noch eine Analyse ausgeführt.

I. 0,1884 gr gaben 0,4346 gr CO_2 und 0,1066 gr H_2O,
II. 0,1479 gr gaben 0,2254 gr $BaSO_4$,
III. 0,1690 gr gaben in 22,6 gr Benzol eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0,133°.

Berechnet für	gefunden:		
$C_{16}H_{18}S_2O_2$:	I.	II.	III.
C = 62,74	62,90	—	—
H = 5,89	6,20	—	—
S = 20,91	—	20,93	—
M.-G. = 306	—	—	298

Alkoholische Bleiacetatlösung, ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung rufen selbst bei 24 stündigem Stehen keine Niederschläge hervor.

Die nach Baumann und Fromm auftretenden Harzmassen, polymerer Thioanisaldehyd $(C_8H_9SO)n$, scheinen übrigens nur vorübergehend primär gebildet zu werden und sich bei genügend langer Einwirkung in das Disulfid als Endprodukt umzuwandeln, wie folgender Versuch zeigt:

1 gr Anisaldehyd wurde in 30 ccm der nach obiger Vorschrift dargestellten Schwefelammoniumlösung eingetragen und verkorkt ruhig stehen gelassen. Der ausser den Kristallblättern sich bildende rote Harzkuchen verschwand nach mehrwöchentlichem Stehen vollständig. Im Niederschlag sowohl, als auch im Filtrat war alsdann nur das einfache Disulfid, Dithioanisaldehyd vom Schmelzpunkt 101°, nachweisbar. Analoge Erscheinungen wurden nachträglich auch noch beim Piperonal beobachtet.

B. Darstellung von Dibenzylderivaten aus den geschwefelten Aldehyden.

I. Entschwefelung des Dithiopiperonals.

a) Durch Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit Cu oder Hg.

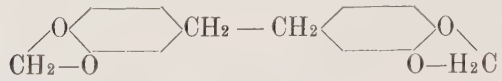
1. 2 gr Dithiopiperonal wurden in alkoholischer Lösung mit Quecksilber 8 Stunden lang gekocht. Es trat zwar allmählich eine Umsetzung zwischen dem Disulfid und dem Quecksilber ein, wie an dem gebildeten Quecksilbersulfid zu erkennen war. Allein das aus dem Filtrat gewonnene Reaktionsprodukt gab noch starke Schwefelreaktion.

2. Ganz negativ verlief folgender Versuch. 1 gr Thiokörper wurde mit 2 gr Kupferpulver in absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht. Trotz achtstündiger Einwirkung blieb das Kupfer blank. Der Schmelzpunkt des Dithiopiperonals war noch unverändert = 69°.

3. 1 gr Thioaldehyd wurde mit 2 gr Kupfer und 30 ccm Amylalkohol gekocht. Erst nach 4 Stunden war das Eintreten einer Reaktion ersichtlich. Nach 12stündigem Kochen wurde filtriert und zur Kristallisation hingestellt. Der erhaltene Körper schmolz zwar höher, als das Ausgangsmaterial, zwischen 80° und 120°, gab jedoch mit Bleizucker noch Reaktion auf Schwefel.

b) Entschwefelung durch trockenes Erhitzen mit Kupferpulver.

Bismethylendioxydibenzyl.



2 gr Dithiopiperonal wurden mit 6 gr Kupfer innig vermischt und dann in einem Kölbchen auf dem Ölbad erhitzt. Bei ungefähr 175° begann das Gemisch sich zu schwärzen. Da bei der Reaktion viel Wärme entwickelt wird — das Thermometer stieg rapide von 180° auf 280° — wurde das Kölbchen sofort aus dem heissen Ölbad entfernt. Durch öfteres Extrahieren mit Aceton konnte das schwefelfreie Umsetzungsprodukt dem schwarzen Gemisch entzogen werden. Der Schmelzpunkt des mit Tierkohle gereinigten Rohprodukts lag zwischen 132° und 138°. Ausbeute 30 %.

Analyse:

I. 0,1286 gr gaben 0,3660 gr CO_2 und 0,0602 gr H_2O,
II. 0,1486 gr gaben in 21,07 gr Benzol eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0,140°.
III. 0,3435 gr gaben eine solche von 0,320°.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$:	gefunden: I.	II.	III.
C = 71,11	71,25	—	—
H = 5,18	5,23	—	—
M.-G. = 270	—	267	270

Das Dibenzylderivat ist leicht löslich in kaltem Chloroform und Benzol, heissem Eisessig und Äther, etwas schwerer in heissem Sprit, aus dem es in feinen Nädelchen sehr schön kristallisiert. In Natronlauge löst es sich nicht auf. Mit Eisenchlorid gibt es keine charakteristische Färbung. Der Schmelzpunkt des analisierten Körpers lag bei 138°.

Da eine Erhöhung der Temperatur während der Reaktionsdauer unvermeidlich ist, anderseits aber das Dibenzylderivat unzersetzt destilliert, so kann man es auch bequemer durch einfaches Destillieren mit Kupfer aus einer Retorte erhalten. Es erstarrt in der Vorlage sofort zu einer gelben Kristallmasse.

c) Entschwefelung durch Erhitzen mit Cu und Xylol.

1/2 gr Thioderivat wurde mit 2 gr Kupferpulver und 30 ccm Xylol drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schon nach 1/4 Stunde trat deutlich eine Reaktion zwischen dem feinverteilten Kupfer und dem Dithiopiperonal ein. Der beim Erkalten und Eindunsten des Filtrats hinterbleibende gelbe Rückstand war vollständig schwefelfrei. Es dürfte sich somit diese Methode vielleicht als die geeignetste, weil einfach und bequem, zur Darstellung des Dibenzylderivats empfehlen. Jedenfalls lässt sie bedeutend bessere Ausbeuten erwarten als die Destillation mit Cu, bei der ein teilweiser Verlust an schwefelfreiem Körper infolge der hohen Temperatur immerhin kaum zu vermeiden ist.

d) Bromierung des Bismethylen-Dioxydibenzyls.

Lässt man auf die Lösung des gewonnenen Dibenzylderivats in Chloroform eine solche von Brom in Chloroform einwirken, so tritt sofort Entfärbung unter mächtiger Bromwasserstoff-Entwicklung ein. Man lässt auf dem Wasserbad, oder besser noch im Vacuum eindunsten und kristallisiert den gelbroten Rückstand aus absolutem Alkohol um. Smp. 164 °.

Analyse:

I. 0,1766 gr gaben 0,1562 gr Ag Br,

II. 0,2179 gr gaben in 22,52 gr Benzol eine Erniedrigung von 0,123 °.

Berechnet für	gefunden:	
$C_{16}H_{12}Br_2O_4$:	I.	II.
Br = 37,38 %	37,63 %	—
M.-G. = 428	—	417

Dieses Bromsubstitutionsprodukt kristallisiert aus absol. Alkohol in kleinen, glänzenden Blättchen. Durch Natriumäthylat wird Brom nur schwer herausgenommen.

e) Versuch einer Bromwasserstoffabspaltung.

3 gr Natrium wurden in 100 ccm absol. Alkohol gelöst und dann ½ gr bromhaltiges Derivat vier Stunden mit dieser Lösung auf dem Wasserbad erhitzt. Es trat hierbei Gelbfärbung des Gemisches ein. Beim Erkalten schieden sich aus dem Natriumäthylat Kristalle vom nämlichen Schmelzpunkt 164° wieder ab. Das mit Salpetersäure angesäuerte, vorher mit Wasser verdünnte Filtrat, gab mit Silbernitrat nur eine unbedeutende Trübung.

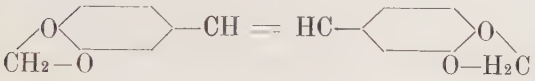
f) Entschwefelung des Dithiopiperonals durch Erhitzen für sich allein.

1 gr reiner Thioaldehyd wurde im Ölbad langsam erhitzt. Bei 180° beginnt nachweislich die Schwefelwasserstoff-Abspaltung; sie wird bei 230° am intensivsten. Gleichzeitig sublimieren bei dieser Temperatur nach Verlauf von 4—5 Stunden weisse, bis zu 1 cm lange, sehr feine Nadeln, die sich bei näherer Untersuchung vollkommen schwefelfrei erwiesen. Sie schmelzen bei 201°—204° und sind aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit dem gleich zu beschreibenden Stilbenderivat aus α-Trithiopiperonal. Der grössere Teil des Reaktionsproduktes bleibt indes als braune, schmierige Masse im Gefäss zurück. Man kann ihm durch Behandeln mit Aceton kaum ein fassbares Produkt entziehen. Erhitzt man dagegen das

Dithiopiperonal für kurze Zeit sofort auf 230°, so lässt sich mit Aceton leicht eine bessere Ausbeute an schwefelfreiem Körper erzielen.

II. Entschwefelung des Trithiopiperonals.

Bismethylendioxystilben.



Durch Erhitzen mit Kupfer liess sich, wie bereits gezeigt wurde, aus dem Dithiopiperonal ein Dibenzylderivat herstellen. Da bei der gleichen Behandlung des Trithiopiperonals ein um 2 H ärmerer Körper, ein Stilbenderivat, zu erwarten stand, wurde der Vollständigkeit und der vergleichenden Untersuchung halber, auch dieser Abkömmlung des Piperonals noch dargestellt. Das zur Verwendung kommende α-Trithiopiperonal wurde nach der Vorschrift von Wörner[1]) bereitet und einmal aus Benzol umkristallisiert; Smp. 183°. Die gut getrocknete Substanz wurde mit der vierfachen Menge feinen Kupferpulvers gemischt und der Destillation aus einer nicht allzugrossen Retorte unterworfen. Bei 185° beginnt das Kupfer sich dunkler zu färben. Über 200° destilliert dann ein gelbes Öl, das in der Vorlage kristallinisch erstarrt und bei zu heftigem Erhitzen nicht selten mit braunen, ölig-schmierigen Substanzen verunreinigt ist. Da der auf diesem Wege erhaltene Körper verhältnismässig schwer löslich ist, wurde zunächst versucht, ihn mit Alkohol im Soxleth-Apparat zu extrahieren. Hierbei resultierte eine gelbgrüne Kristallmasse vom Schmelzpunkt 204°. Da jedoch die Behandlung im Extraktionsapparat etwas umständlich und zeitraubend ist, wurde versucht, das Rohprodukt ohne weiteres aus Aceton oder Chloroform umzukristallisieren. Hier-

[1]) Ber. 29, 146.

bei zeigte sich nun, dass beim Behandeln mit Aceton die Mutterlauge sowohl wie die abgeschiedenen Kristalle sich leicht rötlich färben. Auch durch Umkristallisieren des aus dem Aceton erhaltenen Kristallpulvers mittelst Chloroforms konnte der rosa Anflug nicht vollständig beseitigt werden.

Analyse:

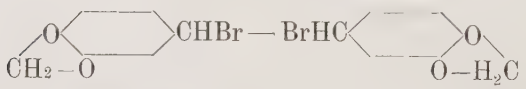
I. 0,1522 gr gaben 0,3993 gr CO_2 und 0,0612 gr H_2O.

II. 0,1701 gr gaben in 20 gr Naphtalin eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0,217°; k = 70.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4$:	gefunden: I.	II.
C = 71,64	71,55	—
H = 4,44	4,49	—
M.-G = 268	—	274

Das Stilben ist am leichtesten löslich in siedendem Chloroform (½ gr : 30 ccm), schwerer in siedendem Eisessig und Benzol, noch schwieriger endlich in heissem absolutem Alkohol und Äther. Es addiert leicht Brom. Aus viel Eisessig kristallisiert es in dicken prismatischen Nädelchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 206°. Die Ausbeute aus 10 gr α-Trithiopiperonal betrug bestenfalls 20% Stilben.

Bromierung des Stilbens.



Der schwefelfreie Körper wurde nahezu in Eisessig gelöst, bezw. darin suspendiert, und hierzu dann eine Lösung von Brom in Eisessig langsam zugeträufelt. Es findet sofort Absorption des Broms ohne Bromwasserstoff-Entwickelung statt. Schon während der Operation beginnt die Abscheidung eines fein kristallinischen, gelben Körpers. Zur Entfernung

etwa noch beigemengten, unveränderten Stilbens wurde das Rohprodukt mit nicht allzuviel Eisessig schnell aufgekocht und dann aus Toluol umkristallisiert.

Analyse:

0,1555 gr gaben in 20 gr Naphtalin eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0,138°.

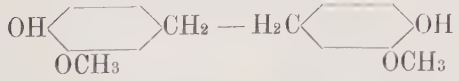
Berechnet für $C_{16}H_{12}Br_2O_4$:	gefunden:
M.-G = 428	M.-G. = 431.

Das bromierte Stilben löst sich sehr schwer in heissem Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, leichter in heissem Eisessig, am besten in Toluol. Aus letztgenanntem Lösungsmittel kristallisiert es in mikroskopisch kleinen, schief quadratischen Täfelchen. Bereits bei 145° beginnt es sich allmählich dunkel zu färben, um endlich bei 185° zu einer schwarzen Masse zusammenzuschmelzen. Auch durch längeres Kochen scheint es sich zu zersetzen. Nach zweistündigem Erhitzen mit Eisessig kristallisierte beim Erkalten nur ein gelber, schmieriger Körper wieder aus.

III. Entschwefelung des Dithiovanillins.

a) Durch Destillation mit Kupferpulver.

Dimethoxydioxydibenzyl.



5 gr, einmal umkristallisiertes Dithiovanillin wurden mit 10 gr Kupfer gut gemischt und in einer Retorte erhitzt. Schon bei 150° beginnen die ersten Anteile eines Reaktionsproduktes allmählich überzugehen. Das gelbbraune, öligschmierige Destillat erstarrt in der Vorlage kristallinisch.

Es wird auf Tonteller gestrichen, oberflächlich mit einer Mischung von Aceton und Benzol gewaschen und schliesslich $^3/_4$ Stunden lang mit Tierkohle gekocht. Das gelbe, von der Tierkohle befreite Filtrat wird reichlich mit heissem Wasser verdünnt, bis silberweisse, flimmernde Kristallnädelchen auszufallen beginnen.

Analyse:

I. 0,1391 gr gaben 0,3566 gr CO_2 und 0,0853 gr H_2O,
II. 0,1746 gr gaben in 20,9 gr Benzol eine Siedepunkts-Erhöhung von 0,08° (k = 26,7).

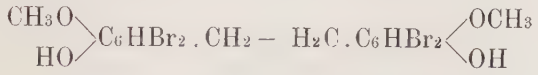
Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4$:	gefunden: I.	II.
C = 70,07	69,96	—
H = 6,57	6,85	—
M.-G. = 274	—	279

Das Dibenzylderivat ist leicht löslich in kaltem Aceton und Alkohol, etwas schwerer in Chloroform; leicht in heissem Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Aus Benzol kristallisiert es in feinen bis zu 5 mm langen, teilweise büschelig-fächerförmig angeordneten Nadeln; desgleichen aus $^1/_2$ Wasser und $^1/_2$ Alkohol in feinen Nädelchen. Mit $FeCl_3$ gibt es beim Erwärmen eine wenig charakteristische, zuerst rötliche, dann mehr grünliche Färbung. Auf ammoniakalische Silberlösung wirkt der Dibenzylkörper beim Erwärmen sofort reduzierend ein, unter Bildung eines glänzenden Metallspiegels. In Natronlauge löst er sich leicht auf. Mit 4 Atomen Brom bildet er sofort ein Substitutionsprodukt. Die leichte Zersetzlichkeit, welche das Dithiovanillin im Gegensatz zu Piperonal und Anisaldehyd besonders bei den Reduktionsversuchen zeigte, macht sich auch bei der Entschwefelung ungünstig bemerkbar und beeinflusst sehr die Ausbeute an reinem Dibenzylderivat. Aus 5 gr wurde 1 gr erhalten.

b) Entschwefelung durch Erhitzen mit Xylol und Kupfer.

2 gr Dithiovanillin wurden mit 5 gr Kupfer in einer Lösung von Xylol am Rückflusskühler gekocht. Nur kurze Zeit, höchstens eine Stunde genügt, um die Entschwefelung vollständig durchzuführen.

Bromierung des entschwefelten Körpers.



1 gr schwefelfreies, mit Tierkohle entfärbtes Produkt wurde in 30 ccm Chloroform gelöst und dazu eine Lösung von Brom in Chloroform geträufelt. Es findet begierige Absorption des zugesetzten Halogens statt. Gleichzeitig tritt, anfangs etwas träge, bald aber um so lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung auf. Sobald das Reaktionsprodukt sich reichlicher aus der Chloroformlösung abzuscheiden beginnt und das Brom nicht mehr entfärbt wird, lässt man im Vakuum eindunsten. Der gelbgraue Rückstand wird durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Tierkohle von anhaftenden Verunreinigungen befreit.

Analyse:

I. 0,1537 gr gaben 0,1954 gr AgBr,

II. 0,1367 gr gaben in 13,3 gr Naphtalin eine Erniedrigung von 0,123°.

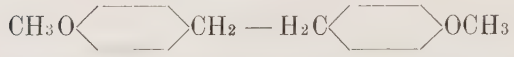
Berechnet für $C_{16}H_{14}Br_4O_4$:	gefunden: I.	II.
Br = 54,24	54,09	—
M.-G. = 590	—	585

Das Rohprodukt beginnt schon bei 185° zu schmelzen. Beim Umkristallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 214°. Das Tetrasubstitutionsprodukt löst sich leicht in

Choroform, Aceton und Natronlauge, ferner auch noch in absol. Alkohol und Benzol. Aus Alkohol kristallisiert es sehr schön in länglichen, nadelförmigen Kriställchen.

IV. Entschwefelung des Dithioanisaldehyds.

p-Dimethoxydibenzyl.



4 gr feingepulverter Thioaldehyd wurden mit 8 gr Bronzepulver langsam in einem Retörtchen erhitzt. Schon bei mittlerer Temperatur beginnt die Reaktion einzusetzen. Erhitzt man stärker, so destilliert mit Leichtigkeit ein hellgelbes Öl über, das sofort im Retortenhals und der Vorlage kristallinisch erstarrt. Nach einstündigem Kochen mit Tierkohle und Aceton wurde filtriert und das gereinigte Endprodukt mit viel Wasser aus der Mutterlauge als feiner, flaumiger Niederschlag gefällt.

Analyse:

I. 0,1675 gr gaben 0,4856 gr CO_2 und 0,1119 gr H_2O,
II. 0,2009 gr gaben in 22 gr Benzol eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0,206°.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2$:	gefunden: I.	II.
C = 79,34	79,07	—
H = 7,44	7,47	—
M.-G. = 242	—	235

Das Dimethoxydibenzyl schmilzt bei 126°—127°. Es löst sich sehr leicht in kaltem Aceton und Chloroform, auch noch ziemlich in Benzol. Ebenso wird es von Alkohol in der Siedehitze leicht gelöst. Bei langsamer Abkühlung kristallisiert es aus letzterem in prachtvoll ausgebildeten, bis zu 2 cm langen, am Rande gekerbten Spiessen. Diese sind reich gestreift und aus lauter kleinen, anscheinend prismatischen Ge-

bilden zusammengefügt. Die Substanz verbrennt sehr leicht. Die Ausbeute an Dimethoxydibenzyl beträgt bis zu 50% des angewandten Anisyldisulfids.

Grundbedingung für recht gutes Gelingen des Versuches und befriedigende Ausbeuten ist langsames Anwärmen, allmähliches Steigern der Temperatur und vor allem auch Verwendung ziemlich reiner Ausgangsmaterialien. Dieselbe Massregel ist auch für die weiter oben erwähnten Entschwefelungen sehr am Platze.

Wurden 0,5 gr Disulfid in Xylol suspendiert und dann mit 2 gr Kupferpulver gekocht, so trat bereits im Verlauf von einer Stunde die Entschwefelung ein. Der schliesslich erhaltene Rückstand wurde mit Alkohol auf Ton weissgewaschen und als vollständig schwefelfrei befunden.

Bromierung des Dimethoxydibenzyls.

$CH_3O.C_6H_3Br.CH_2 — H_2C.C_6H_3Br.OCH_3$

1,2 gr entschwefelter, nur mit Tierkohle entfärbter Körper wurden in 15 ccm Chloroform gelöst und dann tropfenweise 2 gr Brom in 30 ccm Chloroform zugesetzt. Sofort trat Entfärbung und nach und nach eine immer reichlichere Bromwasserstoffentwickelung ein. Die Lösung, aus der sich das Substitutionsprodukt bereits während der Bromierung abzuscheiden begonnen hatte, wurde auf dem Wasserbade eingedunstet. Der rote Rückstand wurde sodann aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute quantitativ.

Analyse:

0,2071 gr gaben 0,1964 gr AgBr.

Berechnet für $C_{16}H_{16}Br_2O_2$:	gefunden:
Br = 40,00 %	40,35 %

Der bromierte Körper löst sich leicht in kaltem Benzol, Chloroform und Aceton, leicht in heissem Sprit (1 gr : 70 ccm);

in Natronlauge ist er unlöslich. Er schmilzt bei 147°, nachdem er schon bei 142° sich zu erweichen begonnen hat. Seine aus absolutem Alkohol abgeschiedenen Kristalle sind schön silberweissglänzend und bilden, unter dem Mikroskop besehen, längliche zugespitzte Prismen.

Entschwefelung des β-Trithioanisaldehyds.

Bloss um des Vergleiches wegen mit dem Piperonal, bezw. dem daraus gewonnenen Stilben, wurde genau, wie bei diesem, β-Trithioanisaldehyd [1]) durch Destillieren mit Cu und auch durch Kochen in Xylol-Lösung entschwefelt und die Bildung des bereits von Kopp [2]) beschriebenen p-Dimethoxystilbens durch Bromaddition, sowie Schmelzpunkt konstatiert.

---

[1]) Ber. 24, 1441 ff.
[2]) Ber. 25, 603.

Lebenslauf.

Ich, Christian August Zahn, katholischer Konfession, bin geboren am 12. August 1879 zu Salmünster, Kreis Schlüchtern, als Sohn des Lehrers Albin Zahn und dessen Ehefrau Josefine geb. Friedrich. Ich besuchte die Volksschule zu Soden-Salmünster, trat Ostern 1894 in die Quinta des Gymnasiums zu Fulda ein, das ich dann Ostern 1901 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Im Sommersemester 1901 bezog ich die Universität Marburg, vom Wintersemester 1901/02 ab besuchte ich dann die Universität Würzburg, woselbst ich bis zum Anfang des Wintersemesters 1905/06 immatrikuliert blieb. Vom Sommersemester 1904 ab beschäftigte ich mich mit der vorliegenden Dissertations-Arbeit, die ich auf gütige Veranlassung des Herrn Professors Dr. Manchot im hiesigen chemischen Institut ausführte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Praktika der Herren Professoren und Dozenten: Beckenkamp, Des Coudres, Hantzsch, Harms, Kraus, Kühnemann, Maier, Manchot, Medicus, Pauly, Oldenburg, Reitzenstein, Richarz, Schell, Tafel, Wien, Wislicenus, Zincke.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.